

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年   8 月 2 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 2 0 9 7 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 3 - 2 0 9 7 6 6 ]

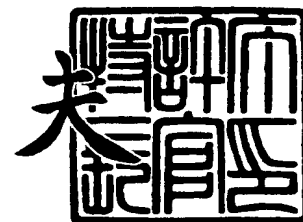
出 願 人                    財団法人理工学振興会  
Applicant(s):                独立行政法人産業技術総合研究所



2 0 0 4 年   3 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1034352

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【提出日】 平成15年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 C30B 25/00  
C30B 29/24

【発明の名称】 チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、誘電体素子、誘電体膜の製造方法

【請求項の数】 31

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

【氏名】 舟窪 浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

【氏名】 横山 信太郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 飯島 高志

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 松田 弘文

【特許出願人】

【識別番号】 899000013

【氏名又は名称】 財団法人理工学振興会

## 【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100099759

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 篤

【電話番号】 03-5470-1900

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 86151

【出願日】 平成15年 3月26日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 12,600円

## 【その他】

国以外の全ての者の持分の割合 60 / 100

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

- 【物件名】 図面 1
- 【物件名】 要約書 1
- 【物件名】 発明の新規性の喪失の例外の規定の適用を受けるための  
証明書 1
- 【援用の表示】 変更を要しないため省略する。
- 【包括委任状番号】 9913737
- 【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、誘電体素子、誘電体膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $Pb_{1-x}Ln_xZr_yTi_{1-y}O_3$  (式中、Ln はランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$  である。) で表される化学組成を有し、かつ  $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が  $15^\circ$  以内の配向を含む) のエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 2】 ( $111$ ) 配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が  $15^\circ$  以内の配向を含む) である請求項 1 記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 3】 X線極点座標の円周方向のロックンクカーブの半価幅が  $30^\circ$  以内である請求項 1 又は 2 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 4】 X線極点座標の円周方向のロックンクカーブの半価幅が  $15^\circ$  以内である請求項 1 又は 2 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 5】 結晶のロックンクカーブの半価幅が  $15^\circ$  以内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 6】 結晶のロックンクカーブの半価幅が  $5^\circ$  以内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 7】 結晶のロックンクカーブの半価幅が  $2^\circ$  以内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 8】 結晶のロックンクカーブの半価幅が  $1^\circ$  以内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 9】 前記エピタキシャル結晶膜の  $\{111\}$  面が  $5^\circ$  以内のチルト角 ( $0^\circ$  を含む) で配向している請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 10】 前記エピタキシャル結晶膜の  $\{111\}$  面が  $3^\circ$  以内のチルト角 ( $0^\circ$  を含む) で配向している請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のチタ

ン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 1】 基板としてシリコンを用いた請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 2】 シリコンが (1 0 0) 配向である請求項 1 1 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 3】 シリコンが (1 1 1) 配向である請求項 1 1 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 4】 MOCVD法で形成された請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 5】 上記一般式において  $0.43 \leq y \leq 0.57$  である請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 6】 上記一般式において  $0.45 \leq y \leq 0.55$  である請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 7】 結晶構造が正方晶、立方晶及び菱面体晶の少なくとも 1 つである請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 8】 正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも 2 つが共存する請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 1 9】 基板の少なくとも表面が導電性を有する請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 2 0】 一般式  $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有し、 $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が  $15^\circ$  以内の配向を含む) し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも 2 つが共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 2 1】 上記一般式において  $0.43 \leq y \leq 0.57$  である請求項 2 0 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 2 2】 MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式  $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタ

ノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有し、かつ  $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が  $15^\circ$  以内の配向を含む) 配向のエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【請求項 23】 請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む誘電体素子。

【請求項 24】 請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む圧電体素子。

【請求項 25】 請求項 24 に記載の圧電体素子を有するインクジェットプリンタヘッド。

【請求項 26】 請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む強誘電体素子。

【請求項 27】 請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む焦電体素子。

【請求項 28】 少なくとも表面が  $\{111\}$  配向又はそれから  $15^\circ$  以内のチルト角の配向を有する基板上に MOCVD 法で、一般式  $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Ln はランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$  である。) で表される化学組成を有する結晶膜をエピタキシャル成長することを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【請求項 29】  $0.43 \leq y \leq 0.57$  である請求項 28 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【請求項 30】  $0.45 \leq y \leq 0.55$  である請求項 28 に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

【請求項 31】 一般式  $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Ln はランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$  である。) で表される化学組成を有し、 $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が  $15^\circ$  以内の配向を含む)

し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性の高いチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜、それを含む誘電体素子、及び誘電体膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

強誘電体材料としては、PZT、PLZTなどの鉛基強誘電体が大きな残留分極を有することから最も実用されている。従来実用化されているPZT、PLZTなどの強誘電体は、バルクの焼結体であり、結晶配向を制御しない多結晶体がいわれている。バルクのPZT焼結体では $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$ 付近の相境界 (MPB: MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY) で誘電率や電気機械結合係数などの特性が最大になることが知られている。

【0003】

また、PZT、PLZTなどの強誘電体膜は強誘電体メモリやアクチュエータなどの多くの応用可能性がある。結晶配向を制御する手法として有望視される膜に関しては、その成膜の容易さから(100) / (001)の配向が使用されており、他の方位での膜合成及びその特性評価は殆ど行われておらず、どの方位が最も大きな特性を示すかは明らかにされていない。

【0004】

PZT、PLZTなどの強誘電体膜は多くスパッタ法やゾルゲル法で成膜したものが検討されているが(特許文献1、特許文献2など)、本発明者らは有機金属化学的気相堆積法(MOCVD: METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)によるPZT、PLZTなどの強誘電体膜の作製を検討している(特許文献3)。

【0005】

【特許文献1】

特開平2003-17767号公報



**【特許文献 2】**

特開平 6-350154 号公報

**【特許文献 3】**

特開 2001-220676 号公報

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

バルクの PZT 焼結体では、最適の組成について、相境界 (MPB) である  $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  付近で誘電率や電気機械結合係数などの特性が最大になることが知られているが、PZT 膜では、相境界の組成自身  $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.80$  などいろいろ異なる値の報告があり、また最大の特性を示す組成も明らかにされていない。

**【0007】**

従って、PZT の膜ではその配向と組成の両方を制御した場合に、どの配向のどの組成が最大の特性を示すか明らかではない。

**【0008】**

また、従来報告されている PZT などの膜はエピタキシャル膜ではなく一軸配向膜がほとんどである。

**【0009】**

そこで、本発明者は、このような従来技術の現状に鑑み、PZT、PLZT 膜の良好なエピタキシャル膜を作製し、その配向及び組成依存性を評価して従来知られていない高い特性を与える配向及び組成の組み合わせを探求し、優れた特性を与える特定の配向及び組成の PZT、PLZT 系誘電体エピタキシャル膜、それを用いる用途及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するために、MOCVD 法を用いて PZT、PLZT 膜の良好なエピタキシャル膜を作製することに成功し、その配向及び組成依存性を評価した結果、予想を越える特性を示す特定の配向及び組成が存在することを見出した。こうして、本発明によれば下記が提供される。

**【0011】**

(1) 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_yTi_{1-y}O_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有し、かつ  $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が $15^\circ$  以内の配向を含む) のエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

**【0012】**

(2)  $(111)$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が $15^\circ$  以内の配向を含む) である上記 (1) に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(3) X線極点座標の円周方向のロックンクカーブの半価幅が $30^\circ$  以内である上記 (1) 又は (2) に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(4) X線極点座標の円周方向のロックンクカーブの半価幅が $15^\circ$  以内である上記 (1) 又は (2) に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

**【0013】**

(5) 結晶のロックンクカーブの半価幅が $15^\circ$  以内である上記 (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(6) 結晶のロックンクカーブの半価幅が $5^\circ$  以内である上記 (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(7) 結晶のロックンクカーブの半価幅が $2^\circ$  以内である上記 (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(8) 結晶のロックンクカーブの半価幅が $1^\circ$  以内である上記 (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

**【0014】**

(9) 前記エピタキシャル結晶膜の  $\{111\}$  面が $5^\circ$  以内のチルト角 ( $0^\circ$  を含む) で配向している上記 (1) ~ (8) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(10) 前記エピタキシャル結晶膜の  $\{111\}$  面が $3^\circ$  以内のチルト角 ( $0^\circ$  を含む) で配向している上記 (1) ~ (8) のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

## 【0015】

(11) 基板としてシリコンを用いた上記(1)～(10)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(12) シリコンが(100)配向である上記(11)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(13) シリコンが(111)配向である上記(11)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(14) MOCVD法で形成された上記(1)～(13)のいずれか1項に記載されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

## 【0016】

(15) 上記一般式において $0.43 \leq y \leq 0.57$ である上記(1)～(14)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(16) 上記一般式において $0.45 \leq y \leq 0.55$ である上記(1)～(15)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

## 【0017】

(17) 結晶構造が正方晶、立方晶及び菱面体晶の少なくとも1つである上記(1)～(16)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(18) 正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する上記(1)～(17)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(19) 基板の少なくとも表面が導電性を有する上記(1)～(18)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

## 【0018】

(20) 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。)で表される化学組成を有し、 $\{111\}$ 配向(基板面に垂直な方向からのチルト角が $15^\circ$ 以内の配向を含む)し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

(21) 上記一般式において $0.43 \leq y \leq 0.57$ である上記(20)に記載のチタ

ン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【0019】

(22) MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有し、かつ  $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が $15^\circ$  以内の配向を含む) 配向のエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

【0020】

(23) 上記(1)～(22)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む誘電体素子。

(24) 上記(1)～(22)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む圧電体素子。

(25) 上記(24)に記載の圧電体素子を有するインクジェットプリンタヘッド。

(26) 上記(1)～(22)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む強誘電体素子。

(27) 上記(1)～(22)のいずれか1項に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を含む焦電体素子。

【0021】

(28) 少なくとも表面が  $\{111\}$  配向又はそれから $15^\circ$  以内のチルト角の配向を有する基板上にMOCVD法で、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有する結晶膜をエピタキシャル成長することを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

(29)  $0.43 \leq y \leq 0.57$ である上記(28)に記載のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の製造方法。

(30)  $0.45 \leq y \leq 0.55$ である上記(28)に記載のチタン酸ジルコニウム酸

鉛系膜の製造方法。

### 【0022】

(31) 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。) で表される化学組成を有し、 $\{111\}$  配向 (基板面に垂直な方向からのチルト角が $15^\circ$  以内の配向を含む) し、かつ正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜。

### 【0023】

#### 【発明の実施の形態】

本発明は、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ ) で表されるチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を特定の組成 ( $0.43 \leq y \leq 0.65$ ) 及び特定の結晶方位 [ $\{111\}$  配向又はそれからチルト角 $15^\circ$  以内] を持つように成膜することで、最大の誘電体特性を有するチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜が得られることを見出したものである。

### 【0024】

一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ) で表されるPZT、PLZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系誘電体の代表的な例は、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  [PZT] 及び  $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$  [PLZT] である。PZTおよびPLZTは好ましいチタン酸ジルコニウム酸鉛系誘電体である。PZTのPbの一部をLaなどで置換すると性能が向上すること、Nbなどで置換しても同様の性能が得られることは知られている。Laの場合の好ましい置換量は $0 \leq x \leq 0.15$ 、さらには $0.04 \leq x \leq 0.12$ である。他の元素の場合も同様である。

### 【0025】

本発明者らは、特にMOCVD法を用いることでチタン酸ジルコニウム酸鉛系結晶をエピタキシャル成長させることに成功し、その組成および結晶方位を変え

て調べた。

### 【0026】

膜がエピタキシャル結晶（単結晶：完全配向）であるか、一軸配向結晶であるか、多結晶（ランダム配向）であるかは図1に示す如くX線回折の極点図のパターンから判別できる。エピタキシャル結晶は、すべての結晶領域で結晶方位が完全に同一に配向しているものであり、極点図では左図の如くn回対称のスポットが表れる（図1では100配向エピタキシャル結晶を110面で観察して4回対称のスポットが表れており、111配向エピタキシャル結晶については図4に3回対称のスポットが見られる）。このときスポットの円周方向の半価幅は、30°以内が好ましく、より好ましくは15°以内、特に10°以内である。一軸配向結晶は、各結晶領域が一軸に関しては同じ配向をしているが、各領域の相互間で面内で回転が見られるものであり、極点図では中図の如くリング状の回折パターンが表れる。多結晶では各結晶領域の配向がランダムであり、極点図では右図の如く全円形の回折パターンが表れる。

### 【0027】

MOCVD法によるチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の成膜法自体は例えば本発明者らが開示した特開2001-220676号公報（特願2000-32817号）に記載されており、簡単には後述する。

### 【0028】

本発明のチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜は、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ ）で表されるPZT、PLZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜において、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ 、好ましくは $0.43 \leq y \leq 0.60$ 、より好ましくは $0.43 \leq y \leq 0.57$ 、さらに好ましくは $0.45 \leq y \leq 0.55$ の範囲内の組成であり、かつ膜が $\{111\}$ 配向又はそれらからチルト角15°以内の配向であるエピタキシャル結晶であることを特徴とする。

### 【0029】

本発明者らの検討によれば、チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜は相境界と思われる $y = 0.52$ 付近、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ の範囲内において、 $\{111\}$ 配向膜で、

正方晶又は菱面体晶単独の膜の特性からの延長線上に予想されるものとは異なる選択的に高い誘電体特性（P-E特性、P-S特性）が見られることが見出された。より好ましい組成範囲は $0.43 \leq y \leq 0.60$ 、さらには $0.43 \leq y \leq 0.57$ 、特に $0.45 \leq y \leq 0.55$ である。yが0.65を超えると誘電体特性を向上する効果が小さい。yが0.40以上では電界歪特性を向上する効果は見られるが、yが0.43未満では残留分極値 $P_r$ 、比誘電率 $\epsilon$ の特性が劣る傾向があり、望ましくない。

#### 【0030】

また、この組成範囲内のPZTにおいて正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも2つが共存する膜が確認されている。PZT系において正方晶、立方晶、菱面体晶のうちの2つ又は3つの共存は従来知られていない。本発明では、正方晶と立方晶及び／又は菱面体晶の共存のほか、立方晶と菱面体晶の共存でもよい。

#### 【0031】

これらの各結晶構造の共存状態は、無電界の状態で、図2の(a)から(e)のように表される可能性がある。図2(a)は、2層構造で異なる2つ以上の結晶（正方晶、立方晶、菱面体晶）が膜厚方向に積層された状態である。図2(b)は、多層構造で異なる2つ以上の結晶が多層積層された状態である。図では、層の厚みが一定に図示されているが膜厚むらのある状態でも良く、層中の一部に不連続部分が存在した状態でも良い。図2(c)は、異なる2つ以上の結晶が基板面に対して平行以外の方向に並んで共存した状態である。図2(d)は2つ以上の結晶の領域が分散して偏在なく、ほぼ均一に混在した状態を図示してある。図2(e)は、膜厚方向に偏在はほとんどないが、膜面方向には偏在した状態である。ただし、本発明の膜は、全体として2以上の結晶相の混晶として作用することで個々の結晶相の特性の延長線上にない強誘電体特性を発揮するものと考えられ、(a)から(c)の場合には個々の結晶相の特性をそのまま保持（単純に合計）した巨視的な積層構造や巨視的な領域が混在する構造とは異なるものである。図2(a)～(e)の中で、(c)～(e)がより好ましい。

#### 【0032】

本発明の膜は、 $\{111\}$ 配向である。最も好ましくは(111)配向であり

、以下では代表して (111) 配向を用いて説明する部分もあるが、それらの説明は他の {111} 配向の場合にも同様に適用できるものであると理解されるべきものである。また、本発明の膜は完全に {111} 配向している膜でなくても、{111} 配向からチルト角 15° 以内の配向であれば、{111} 配向膜と同様の特性を有することができるので、本発明の膜の範囲内である。本発明の膜ではチルト角が 15° 以内であるが、チルト角はより小さい方がより好ましいので、5° 以内がより好ましく、さらには 3° 以下が好ましく、完全な {111} 配向が最も好ましい。{111} 配向又はそれからチルト角 15° 以内の配向結晶は、少なくとも 70% であることが望ましく、好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 90% 以上、特に好ましくは 100% である。

#### 【0033】

膜の結晶配向の完全性はロックンクカーブの半価幅で評価することができ、ロックンクカーブの半価幅が 15° 以下、さらには 5° 以下、また 2° 以下、特に 1° 以下であることが好ましい。例えば、PZT では  $2\theta$  が 38.3° のピークの半価幅が 15° 以下、さらには 5° 以下、また 2° 以下、特に 1° 以下である。膜のエピタキシャル配向の完全性は X 線極点図における半価幅で評価できることは上記したとおりである。

#### 【0034】

本発明は、第 2 の側面において、一般式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (式中、Ln はランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$  である。) で表される化学組成を有し、膜が {111} 配向又はそれから 15° 以内のチルト角で配向し、かつ正方晶、立方晶と菱面体晶又は立方晶が共存するエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を提供する。本発明によれば、{111} 配向かつ相境界付近で正方晶と菱面体晶又は立方晶が共存する結晶膜が見出されており、本発明の第 1 の側面で説明した高い誘電体特性はこの正方晶、立方晶及び菱面体晶のうち少なくとも 2 つが共存することが寄与していると考えられる。

#### 【0035】



本発明は、第3の側面において、MOCVD法で形成されたチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜であって、一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、スズなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.40 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、かつ膜が  $\{111\}$  配向又はそれらから  $15^\circ$  以内のチルト角で配向したエピタキシャル結晶膜であることを特徴とするチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を提供する。MOCVD法を用いることで良好なエピタキシャル結晶膜が形成される。

### 【0036】

チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜をMOCVD法で製造する方法について以下に説明する。本発明は好ましくはMOCVD法でチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜を形成するが、第1ないし第3の側面で規定されるようなチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜が形成されるかぎりスパッタ法やゾルゲル法などその他の方法で製造してもよい。

### 【0037】

MOCVD方法において、上記のようなジルコニウムチタン酸鉛系材料を成膜するための出発原料は、そのジルコニウムチタン酸鉛系材料をMOCVD法で成膜するために利用できることが公知の出発原料をそのまま用いることができ、特に限定されない。すなわち、ジルコニウムチタン酸鉛系材料を構成する金属を含む気化可能な有機金属化合物であればよい。一般的には、アルキル金属化合物、アルコキシ金属化合物、アルキルアルコキシ金属化合物、 $\beta$ -ジケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物、ハロゲン化物などが用いられる。

### 【0038】

例えば、PZTの場合、 $((CH_3)_3CCO)_2CH-$ を  $thd$  で表わすと、Pb原料として  $Pb(C_2H_5)_4$ 、 $Pb(thd)_2$ 、 $(C_2H_5)_3PbOCH_2C(CH_3)_3$ 、 $Pb(C_2H_5)_3(t-OC_4H_9)$ 、 $Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 、 $Pb(CH_3)_4$ 、 $PbCl_4$ 、 $Pb(n-C_3H_7)_4$ 、 $Pb(i-C_3H_7)_4$ 、 $Pb(C_6H_5)_4$ 、 $PbCl_2$  など、Zr原料として  $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(i-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(thd)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(C_5H_5)_2Cl_2$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$

,  $Zr(n-OC_5H_{11})_4$ ,  $Zr(C_2H_6O_2)_4$ , など、Ti原料として  $Ti(i-OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(thd)_2(i-OC_3H_7)_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OCH_9)_4$ ,  $Ti(OC_5H_{11})_4$ などを挙げるができる。また、PZTではPbの一部をLaなどで置換することが行なわれるが、その場合のLa原料としては  $La(thd)_3$ ,  $La(C_2H_6O_2)_4$ ,  $LaCl_3$ などを用いることができる。これらの原料の多くは、毒性の問題のほか、室温で固体や液体であり、蒸気圧も低いので、加熱して蒸気圧を高くする必要がある。

#### 【0039】

本発明の方法において、一般的なMOCVD法の条件（反応器、原料、原料組成、基板、基板温度など）をそのまま採用することができる。原料ガスを間欠的に供給することもできる。

本発明を実施できる成膜方法について、限定するものではないが、さらに詳細説明する。

#### 【0040】

原料の混合ガスを反応室に均一に導入させるために、導入前に各原料ガスを混合させるのが好ましい。また、配管内で単結晶成膜を阻害する酸化反応が進行しないよう配管の温度制御を行うのが好ましい。PZT系では、原料種にもよるが、加熱温度は、30℃から250℃が好ましく、35℃から200℃がより好ましく、さらに好ましくは35℃から150℃である。温度が高すぎると配管内で酸化物あるいは炭化物等の分解物の析出が発生し、安定的な成膜が困難になる恐れがある。

#### 【0041】

基板温度は、450℃から800℃が好ましく、500℃から750℃がより好ましく、さらに好ましくは550℃から720℃である。

基板回転は行わなくても可能であるが、行う場合は、0.01rpmから100rpmが好ましく、0.1rpmから50rpmがより好ましく、さらに好ましくは0.1rpmから15rpmである。

#### 【0042】

キャリアガスは、不活性ガスが選択され、例えばAr, N<sub>2</sub>, He等が好ましい。ま

た、これらの混合系でも良い。これらのキャリアガスの流量は、 $10\text{cm}^3/\text{分}$ から $1000\text{cm}^3/\text{分}$ が好ましく、 $20\text{cm}^3/\text{分}$ から $750\text{cm}^3/\text{分}$ がより好ましく、さらに好ましくは $50\text{cm}^3/\text{分}$ から $500\text{cm}^3/\text{分}$ である。

#### 【0043】

液体原料の成膜前のバブリング時間は装置の構造にもよるが、5分から2時間が好ましく、より好ましくは10分から1時間である。この時間を設けずに成膜を始めると、初期に成膜される膜の組成制御に劣る恐れがある。

#### 【0044】

パージガスもキャリアガスと同様のガス種が選択され、流量は、パージ時間にもよるが $10\text{cm}^3/\text{分}$ から $20000\text{cm}^3/\text{分}$ が好ましく、より好ましくは $50\text{cm}^3/\text{分}$ から $10000\text{cm}^3/\text{分}$ である。流量が低すぎると成膜時間がかかりすぎ、成膜レートが落ちる恐れがあり、一方、流量が大きすぎると基板の温度が低下し膜質に悪影響が発生する恐れがある。

#### 【0045】

酸化ガスには、酸素ガスあるいは酸素・窒素混合ガスが用いられる。この流量は、 $10\text{cm}^3/\text{分}$ から $5000\text{cm}^3/\text{分}$ が好ましく、 $20\text{cm}^3/\text{分}$ から $2000\text{cm}^3/\text{分}$ がより好ましく、さらに好ましくは $30\text{cm}^3/\text{分}$ から $1000\text{cm}^3/\text{分}$ である。

上記各ガスの流量制御により反応室の全圧は、 $0.05\text{torr}$ から $100\text{torr}$ が好ましく、 $0.1\text{torr}$ から $30\text{torr}$ がより好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{torr}$ から $10\text{torr}$ である。また、酸素分圧は、 $0.04\text{torr}$ から $80\text{torr}$ が好ましく、 $0.1\text{torr}$ から $25\text{torr}$ がより好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{torr}$ から $10\text{torr}$ である。

#### 【0046】

また、基板表面に原料ガスを供給するためにノズルを用いることができるが、ノズル形状は基板方向に開口部が絞りこまれた形状の物を用いるのが好ましい。ノズルの開口部は膜内の均一化のために、円状が好ましい。ノズル基板間距離は、 $0.5\text{mm}$ から $40\text{mm}$ が好ましく、 $1\text{mm}$ から $20\text{mm}$ がより好ましく、さらに好ましくは $2\text{mm}$ から $10\text{mm}$ である。この範囲をはずすと、表面粗度の劣る膜になる恐れがある。

#### 【0047】

これにより、成膜速度が限定するわけではないが、例えば $0.1\mu\text{m/hr}\sim 5\mu\text{m/hr}$ 程度の好ましい範囲内となり、安定して単結晶膜を得る事が出来る。

#### 【0048】

本発明の好適なジルコニウムチタン酸鉛系材料であるPZTについて述べると、以下の如くである。

#### 【0049】

PZTは、一般式 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{TiO})_3$ で表わされるが、さらにPbの一部がLaなどで置換されたもの(PLZT)、その他Nb, Caなどで置換されたものは広くPZT系と呼ばれる。PbTiO<sub>3</sub>とPbZrO<sub>3</sub>は全率固溶し、PbZrO<sub>3</sub>に近い領域を除いた広いZr/Ti比の範囲において強誘電体となる。Zr/(Zr+Ti)=0.52付近において組成的相境界があり、一般的にはこれよりZrリッチ側では菱面体晶、Tiリッチ側では正方晶の結晶構造をとる。本発明は相境界近傍の組成で、{111}配向したエピタキシャル結晶が優れた誘電体特性を示すことを見出したものである。キュリー温度 $T_C$ は、PbZrO<sub>3</sub>の230℃とPbTiO<sub>3</sub>の490℃の間でZr/Ti比に応じて連続的に変化する。

#### 【0050】

PZTの原料ガスについては先に説明したが、代表例として、 $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O}\cdot\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{O}_2$ を用いる例について、図3を参照して本発明の方法をさらに説明する。図3はPZT成膜用MOCVD装置の1例の模式図である。この装置では、コールドウェール型反応器1に予備加熱手段2を設け、その反応器1内の加熱用サセプタ3上に基板4を載置している。Pb原料6である $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ は室温で固体であるのでオープン5で加熱し、その上方にキャリアガスとしてArを吹き付けて気化させる。Zr原料7である $\text{Zr}(\text{O}\cdot\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、Ti原料である $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ は室温で液体であり、それぞれ加熱された液体原料にキャリアガスArをバブリングして気化させる。9がアルゴンボンベ、10は酸素ボンベである。キャリアガスはN<sub>2</sub>やHeでもよい。反応器1は、フィルター11を介して、メカニカルブースターポンプ12、ロータリーポンプ13で排

気し、除害装置 14 を介して外部へ排出されるようになっている。各原料源から発生させた原料ガスは混合され、混合ガスとして反応器 1 に供給される。原料混合ガスは加熱された基板 4 上で反応して P Z T が堆積される。

#### 【0051】

原料ガス混合物において、P b / Z r / T i のモル比及び O<sub>2</sub> / P b のモル比を所望の P Z T 組成に応じて所定に調整する。例えば、Z r / (Z r + T i) = 0.48 又は 0.52 かつ P b / (P b + Z r + T i) = 0.5 とする。ただし、O<sub>2</sub> / P b のモル比はあまり厳格ではなく必要量以上であればよい。

#### 【0052】

P Z T 用基板としては、多結晶 P Z T の成長基板として (111) P t / T i / S i O<sub>2</sub> / S i, I r / T i O<sub>2</sub> / S i O<sub>2</sub> / S i, I r O<sub>2</sub>、エピタキシャル結晶 P Z T の成長基板として (100) S r R u O<sub>3</sub> / (100) S r T i O<sub>3</sub>, (111) S r R u O<sub>3</sub> / (111) S r T i O<sub>3</sub>, (110) S r R u O<sub>3</sub> / (110) S r T i O<sub>3</sub> などが好適なものとして知られているが、本発明ではエピタキシャルの (111) P Z T 結晶を所望に成長させうるものを用いる。そのほか、(111) P t / / (100) Y S Z / / (100) S i、(111) P t / / (111) Y S Z / / (111) S i なども使用できる (Y S Z はイットリウム安定化ジルコニア YZrO<sub>2</sub> である)。ここで P t は I r や S r R u O<sub>3</sub>, L a N i O<sub>3</sub> さらには L a S r C o O<sub>3</sub> 等にもすることもできる。また Y S Z は、C e O<sub>2</sub>, M g O, S r O 等にもすることもできる。この例では (111) S r R u O<sub>3</sub> / (111) S r T i O<sub>3</sub> を基板 4 として用いるものとする。ここでも (111) 以外の {111} 配向基板を使用できる。

#### 【0053】

このようにして原料ガス混合物を反応器 1 内に導入し、基板 4 上に P Z T を堆積させるが、この例では、原料ガスの供給を間欠的 (パルス状) に行なう。例えば原料ガス供給時間を 5 ~ 10 秒、間隔を 0 ~ 20 秒とする。原料ガスの供給及び停止はバルブ 15 によって行ない、同時にバルブ 16 を開閉して原料ガスの供給を停止している間にパージガスを反応器 1 に導入する。パージガスを導入することにより、P Z T の間欠的な堆積をより確実なものとすることができる。

## 【0054】

上記は図3の装置を参照して説明したが、MOCVD装置の構成はこれに限定されない。例えば縦型の反応室でもよい。

## 【0055】

基板上に堆積させるPZTなどの強誘電体材料薄膜の膜厚は、特に限定されず、用途に応じて決められるが、一般的には、メモリ用には10～250nm、アクチュエータ用には1～10 $\mu$ m、マイクロマシン用には約10 $\mu$ m以下の厚さである。誘電率は膜厚が約250nmで飽和するので、メモリ用途では250nm以下の厚さが一般的である。

## 【0056】

以上の如くして成膜されるジルコニウムチタン酸鉛系材料膜を用いて強誘電体メモリ、アクチュエータ、マイクロマシンなどを作成する場合、その構成と、製造方法は従来法と同様であることができる。

## 【0057】

チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜のエピタキシャル膜の成長を可能にする基板材料としては、SrRuO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>などのペロブスカイト構造酸化物が有用である。Pt、Ir、IrO<sub>2</sub>などもその下地を選択することによりチタン酸鉛系膜のエピタキシャル成長が可能である。一般的にチタン酸ジルコニウム酸鉛系膜のエピタキシャル成長できる条件は、基板が目的とするチタン酸ジルコニウム酸系化合物との格子定数の差が10%以内であることである。

## 【0058】

従来、Pt、Ir、IrO<sub>2</sub>などを用いる場合は、これまでPZTなどのチタン酸ジルコニウム酸鉛系の一軸配向膜を成長したものは報告されているが、エピタキシャル結晶を成長した報告は存在しない。しかし、上記の如く、Pt、Ir、IrO<sub>2</sub>などの下地を選べばこれらの上にPZTなどをエピタキシャル成長できる。

## 【0059】

さらに、導電性基板であれば、成膜後に下地電極として使用できるので、高性

能の誘電体素子を構成するのに有用である。 $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaSrCoO}_3$  さらに  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{IrO}_2$  は導電性基板である。

#### 【0060】

本発明のチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜は、強誘電体膜、圧電体膜、焦電体膜などの各種の誘電体膜として有用であるが、強誘電体素子、圧電体素子、焦電体素子などの誘電体素子として構成する場合、導電性基板の上に成膜することが必要である。この目的のために、チタン酸ジルコニウム酸鉛系膜の配向膜、エピタキシャル膜の成長を可能にする導電性材料として、 $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaSrCoO}_3$  などのペロブスカイト構造酸化物から選択された導電性材料が有用である。導電性基板であることにより、成膜後に下地電極として使用できるので、高性能の誘電体素子を構成するのに有用である。また、 $\text{Pt}$  や  $\text{Ir}$  等の金属もエピタキシャル成膜が可能であり、これらは経済性の観点から本発明で非常に有用である。

#### 【0061】

また、このような基板材料は表面だけに成膜してもよく、例えば、 $\text{SrRuO}_3 // \text{SrTiO}_3$ 、などとして使用することができる。

#### 【0062】

本発明の誘電体膜およびそれを含む誘電体素子の用途としては、限定されないが、電界誘起歪を用いるマイクロマシーン、MEMS や インクジェットプリンタヘッドなどの圧電素子、大きな強誘電性を用いる  $\text{FeRAM}$  などの強誘電体素子、大きな誘電率変化から期待できる大きな電気光学効果を用いる光シャッターなどの素子、強誘電特性と大きな関係がある焦電性を用いる IR センサやボロメータなどの素子として有用である。

#### 【0063】

##### 【実施例】

##### (実施例 1)

特開 2001-220676 号公報の実施例に記載された方法に準じて、しかし図 4 に示すような縦型の反応装置を用いた。この装置は、原料供給系 21 は図 3 のものと同様であるが、キャリアガスとして窒素  $\text{N}_2$  を用いた。オープン 22

内の反応室 23 にヒータ付きの基板ホルダ 24 を設け、基板ホルダ 24 に保持した基板の上方から図 5 に示すノズル 25 を通して、予め混合した原料混合ガスを基板表面に供給する。ノズル 25 は全長 340mm で、上方の長さ 150mm の部分 26 はテーパ状で内径が 58mm から 37mm に縮小しており、下方部 27 の 150mm の長さの部分は肉厚が 1.5mm、同一内径 (37mm) で先端が平坦面である円筒状であり、これらの部分を通りノズル先端から比較的近距离に (ノズルの先端と基板の表面との間隔: 6mm)、ノズル先端の平坦面と基板表面とが互いに平行になるように配置した基板表面に原料混合ガスを供給するもので、このノズルは乱流を発生させることなく基板表面に均一に原料混合ガスを供給することができるように工夫したものである。基板ホルダには一辺が 10mm の正形状の 7 枚の基板を、基板ホルダの回転中心と該回転中心側の各基板の辺との間隔が 13mm で基板同士が等間隔になる様に配置し、基板ホルダを回転させて使用した。

#### 【0064】

$\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_4\text{Hg})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$  および  $\text{O}_2$  を出発原料として用い、縦型反応室に原料ガスを間歇に送るパルス MOCVD 法により、(100)SrRuO<sub>3</sub>//(100)SrTiO<sub>3</sub>, (110)SrRuO<sub>3</sub>//(110)SrTiO<sub>3</sub>, (111)SrRuO<sub>3</sub>//(111)SrTiO<sub>3</sub> 基板上の析出温度 600℃ で作製した。膜の組成 [Zr/(Zr + Ti) 比、即ち、y] は、Pb/(Pb + Zr + Ti) 比が 0.50 で一定になるようにしつつ、原料ガスの共有量を調整することで制御した。膜厚は析出時間を変化させて制御した。

#### 【0065】

Pb、Zr、Ti の上記原料の加熱温度をそれぞれ、142.5℃、36.0℃、42.0℃ で設定し、キャリアガス N<sub>2</sub> をそれぞれ、80、60、60cm<sup>3</sup>/分の流量で流した。Zr、Ti 原料は N<sub>2</sub> ガスを成膜開始 35 分前からバブリングを開始し、気化させた。原料ガスは、反応室に導入される前に混合され、混合ガスを 1.0rpm で回転した基板に供給した。また、ノズルと基板との距離間隔を 6mm として供給した。また、反応室の全圧は 8torr であり、酸素分圧は 6.5torr であった。膜厚は析出時間を変化させて制御した。得られた膜厚は、500nm ~ 7000nm (7μm) であった。

#### 【0066】

作製した膜の結晶構造解析は 4 軸を備える高解像度 X 線回折装置 (XRD, PA



Nalytical X'pert-MRD) を用い、組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF、PANalytical PW2404) を用いた。膜厚の測定は触針膜厚計 Dektak, XRF および走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S-2500 Hitachi) を用いた。

#### 【0067】

電子ビーム蒸着でメタルマスクを用いることで直径  $100\ \mu\text{m}$  および  $200\ \mu\text{m}$  の上部 Pt 電極を作製した。強誘電特性および誘電特性の評価には強誘電体テスト RT6000, FCE-1 (Toyo Corporation), FCE-PZ (Toyo Corporation) および HP4194A を用いた。

#### 【0068】

電界誘起歪の測定は、原子間力顕微鏡 (AFM, API3800 SII, Nano-R, Toyo Corporation) と強誘電体テスト FCE-1 もしくは FCE-PZ を組み合わせることで測定した。

#### 【0069】

(100)SrRuO<sub>3</sub>//(100)SrTiO<sub>3</sub> 基板、(110)SrRuO<sub>3</sub>//(110)SrTiO<sub>3</sub> 基板および (111)SrRuO<sub>3</sub>//(111)SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成膜した組成比  $y = 0.75$  (菱面体晶)、 $y = 0.48$  (相境界付近) および  $y = 0.39$  (正方晶) の PZT 膜について X 線回折分析を行った。図 6 にその中から (111)SrRuO<sub>3</sub>//(111)SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成膜した組成比  $y = 0.75$  (菱面体晶)、 $y = 0.48$  (相境界領域) および  $y = 0.39$  (正方晶) の PZT 膜の XRD パターンを示す。

#### 【0070】

上記 3 種の基板上に成長したどの PZT 膜でも、PZT 以外のピークは観察されず、また極点図形からエピタキシャル成長していることが確認された。極点図形における円周方向の半価幅は  $8^\circ$  である。従来、PZT 膜を少なくとも  $\{111\}$  配向した PZT エピタキシャル膜の報告はない。

#### 【0071】

$\{111\}$  配向エピタキシャル膜における  $2\theta = 38.5^\circ$  のロックンクカーブの半価幅は  $0.6 \sim 0.7^\circ$  であり、結晶配向は殆ど完全であった。

#### 【0072】

また、 $y = 0.48$  (相境界付近) において正方晶と立方晶と菱面体晶のうち

少なくとも2つの共存が認められたが、これは従来報告されていない事実である。図7に混晶の存在及び結晶の完全性を示す(222)面及び(114)面のX線逆格子マッピング像の一例を示す。

#### 【0073】

図8に(100)PZTの格子定数の組成依存性を示す。本発明の相境界近傍の組成範囲をこの格子定数から選定すると $y = 0.40 \sim 0.65$ の範囲である。

#### 【0074】

図9に比誘電率 $\epsilon_r$ の組成および結晶方位依存性を示す。結晶方位によらずに相境界付近の $Z_r / (Z_r + T_i) = y = 0.40 \sim 0.65$ の範囲で最大値を示し、かつ組成によらず(111)配向の場合に比誘電率が高いことが認められる。

#### 【0075】

図10に、PZT膜の分極-電圧特性(P-E特性)の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ (正方晶)、 $y = 0.48$ (相境界付近)および $y = 0.75$ (菱面体晶)で、(100)配向、(110)配向および(111)配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成かつ(111)配向の膜が特に高い分極 $P_r$ を示すことが認められる。

#### 【0076】

図11に、PZT膜の比誘電率-電圧特性(C-E特性)の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ (正方晶)、 $y = 0.48$ (相境界付近)および $y = 0.75$ (菱面体晶)で、(100)配向、(110)配向および(111)配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成かつ(111)配向の膜が特に高い比誘電率を示すことが認められる。

#### 【0077】

図12に、PZT膜(2.5 $\mu$ m厚)の圧電歪-電圧特性(S-E特性)の組成および結晶方位依存性を示す。 $y = 0.39$ (正方晶)、 $y = 0.48$ (相境界付近)および $y = 0.75$ (菱面体晶)で、(100)配向、(110)配向および(111)配向のPZT膜についてのデータである。相境界付近の組成か

つ (111) 配向の膜が特に高い圧電歪を示すことが認められる。

#### 【0078】

図13は、 $y = 0.48$  (相境界付近) の組成で (100) 配向、(110) 配向および (111) 配向の PZT 膜についてのユニポーラ電界印加時の S-E 曲線を示す。やはり相境界付近の組成かつ (111) 配向の膜が特に高い圧電歪を示すことが認められる。

#### 【0079】

図9~13では  $y = 0.48$  についてのデータを示したが、 $y$  の値を詳細に変化させて得られたデータ (図6, 図7を含む) の結果から、 $y =$  約 0.40 ~ 約 0.65 又は約 0.43 ~ 約 0.65、さらに 0.43 ~ 0.57、特に 0.45 ~ 0.55 の範囲で特異に優れた結果が得られた。

#### 【0080】

図14に PZT エピタキシャル膜の比誘電率  $\epsilon_r$ 、自発分極  $P_s$ 、抗電界  $E_c$ 、残留分極  $P_r$  の組成および結晶方位依存性の結果をまとめて模式的に示す。

#### 【0081】

(実施例2)

実施例1と同様にして、ただし  $Z_r / (Z_r + T i) = 0.53$  に変えた PZT エピタキシャル膜を (111) 配向で成膜した。

得られた PZT 膜の特性を同様に評価して、実施例1と同様に正方晶及び菱面体晶の混晶の結晶構造であり、実施例1と同様に優れた誘電体特性であることが確認された。正方晶の半価幅は  $0.9^\circ$ 、菱面体の半価幅は  $0.7^\circ$  であった。

図15にこの (111) 配向 PZT 膜の (114) 面の X線逆格子マッピング像の一例を示す。

#### 【0082】

(実施例3)

実施例1と同様にして、ただし  $Z_r / (Z_r + T i)$  比の値を変えた PLZT エピタキシャル膜を (111) 配向で成膜した。

得られた PZT 膜の特性を同様に評価して、実施例1と同様の結果を得た。

図16のグラフは得られた PZT 膜の圧電歪の値を  $Z_r / (Z_r + T i)$  比に

関して示す。 $Z_r / (Z_r + T_i)$  比が0.40~0.65の範囲内のときに膜の圧電歪が向上することが認められる。ただし、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  比が0.43未満では残留分極 $P_r$ 、比誘電率 $\epsilon$ が劣る傾向がある。

#### 【0083】

(実施例4)

実施例1と同様にして、ただし基板として(111)Pt//(100)YSZ//(100)Si及び(111)Pt//(111)YSZ//(111)Siを用いて、それぞれPZT膜を(111)エピタキシャル配向膜として成膜した。この基板の作製時にPtを680℃で成膜することで(111)Pt膜を得ることができた。

#### 【0084】

図17及び図18に(111)Pt//(100)YSZ//(100)Si及び(111)Pt//(111)YSZ//(111)Siを基板として得られたPZT膜のX線回折チャートを示す。PZTの(111)エピタキシャル膜が得られている。図18の(111)Pt//(100)YSZ//(100)Si基板を用いた(111)配向膜における $\theta = 19.3^\circ$ のロックンクカーブの半幅は $4.9^\circ$ である。

#### 【0085】

(実施例5)

実施例1と同様にして、ただし鉛原料の一部6モル%をランタン原料La(EDMDD)<sub>3</sub>で置換して $Pb_{0.94}La_{0.06}Zr_{0.48}Ti_{0.52}O_3$ で表されるPLZT膜を(111)配向で成膜した。

#### 【0086】

得られたPLZT膜の特性を同様に評価して上記と同様の結果を得た。即ち、対応する $PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O_3$ で表されるPZTより圧電歪特性が向上した。

#### 【0087】

従来よりPZTのPbを少量のLaで置換するとPZTより特性が向上することは知られているが、同様の結果が得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

エピタキシャル結晶、一軸配向結晶および多結晶を模式的に示す図とX線回折

の極点図パターンの模式図である。

【図 2】

図 2 (a) ~ (c) は本発明のエピタキシャル結晶膜における無電界の状態での各結晶構造の共存状態を示す模式図である。

【図 3】

MOCVD装置の1例の模式図である。

【図 4】

実施例で用いた縦型のMOCVD装置を説明する図である。

【図 5】

実施例で用いたMOCVD装置のノズルを説明する図である。

【図 6】

(111)SrRuO<sub>3</sub>//(111)SrTiO<sub>3</sub>基板上に成膜した組成比  $y = 0.75$  (菱面体晶)、 $y = 0.48$  (相境界領域) および  $y = 0.39$  (正方晶) のPZT膜のXRDパターンを示す。

【図 7】

PZTの(222)面のX線逆格子マッピング像を示す。

【図 8】

PZTの格子定数の組成依存性を示す。

【図 9】

PZT膜の比誘電率  $\epsilon_r$  の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 10】

PZT膜の分極-電圧特性 (P-E特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 11】

PZT膜の比誘電率-電圧特性 (C-E特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

【図 12】

PZT膜の圧電歪-電圧特性 (S-E特性) の組成および結晶方位依存性を示す。

**【図 1 3】**

$y = 0.48$  (相境界付近) の組成で (100) 配向、(110) 配向および (111) 配向の PZT 膜についてのユニポーラ電界印加時の S-E 曲線を示す。

**【図 1 4】**

比誘電率  $\epsilon_r$ 、自発分極  $P_s$ 、抗電界  $E_c$ 、残留分極  $P_r$  の組成および結晶方位依存性の結果をまとめて模式的に示す。

**【図 1 5】**

$Z_r / (Z_r + T_i) = 0.53$  の PZT の (111) 配向エピタキシャル膜の (114) 面の X 線逆格子マッピング像を示す。

**【図 1 6】**

実施例で成膜した PLZT 膜の圧電歪の値と  $Z_r / (Z_r + T_i)$  比との関係を示す。

**【図 1 7】**

(111)Pt//(100)YSZ//(100)Si 及び (111)Pt//(111)YSZ//(111)Si を基板として得られた PLZT 膜の X 線回折チャートを示す。

**【図 1 8】**

(111)Pt//(100)YSZ//(100)Si を基板として得られた PLZT 膜の X 線回折チャートを示す。

**【符号の説明】**

- 1…コールドウェル型反応器
- 2…予備加熱装置
- 3…サセプタ
- 4…基板
- 5…オープン
- 6…Pb 原料
- 7…Zr 原料
- 9…アルゴン
- 10…酸素

- 1 1…フィルタ
- 1 2、1 3…ポンプ
- 2 1…原料ガス供給系
- 2 2…オーブン
- 2 3…反応室
- 2 4…基板ホルダ
- 2 5…ノズル

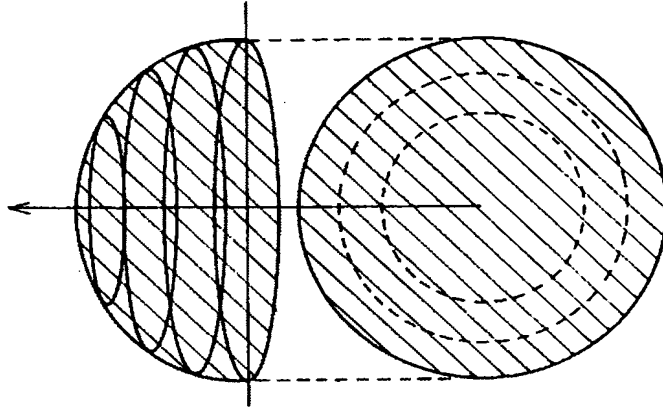
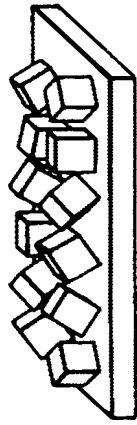
【書類名】

図面

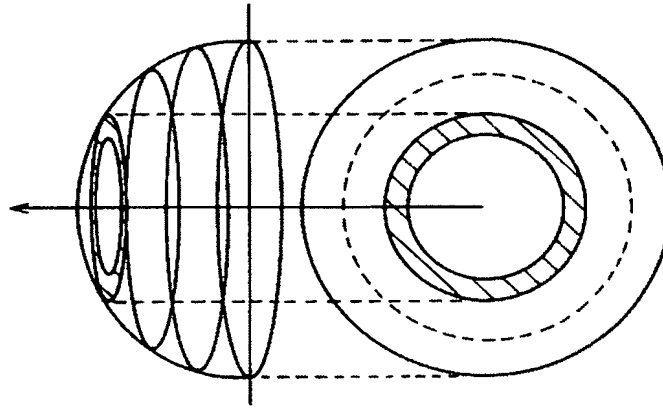
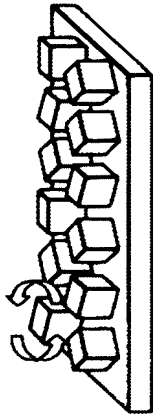
【図1】

図1

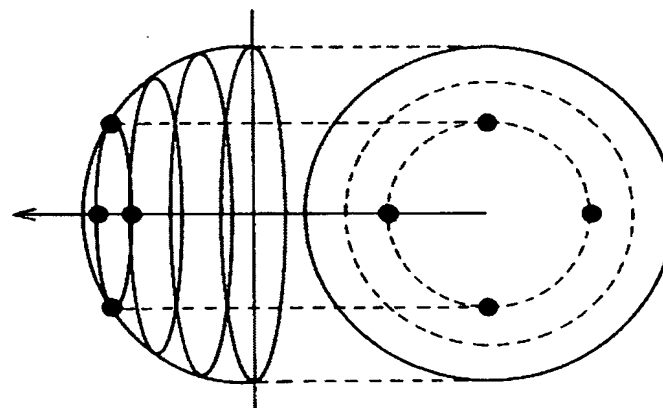
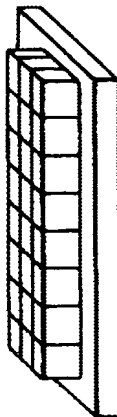
多結晶  
ランダム配向



一軸配向  
回転



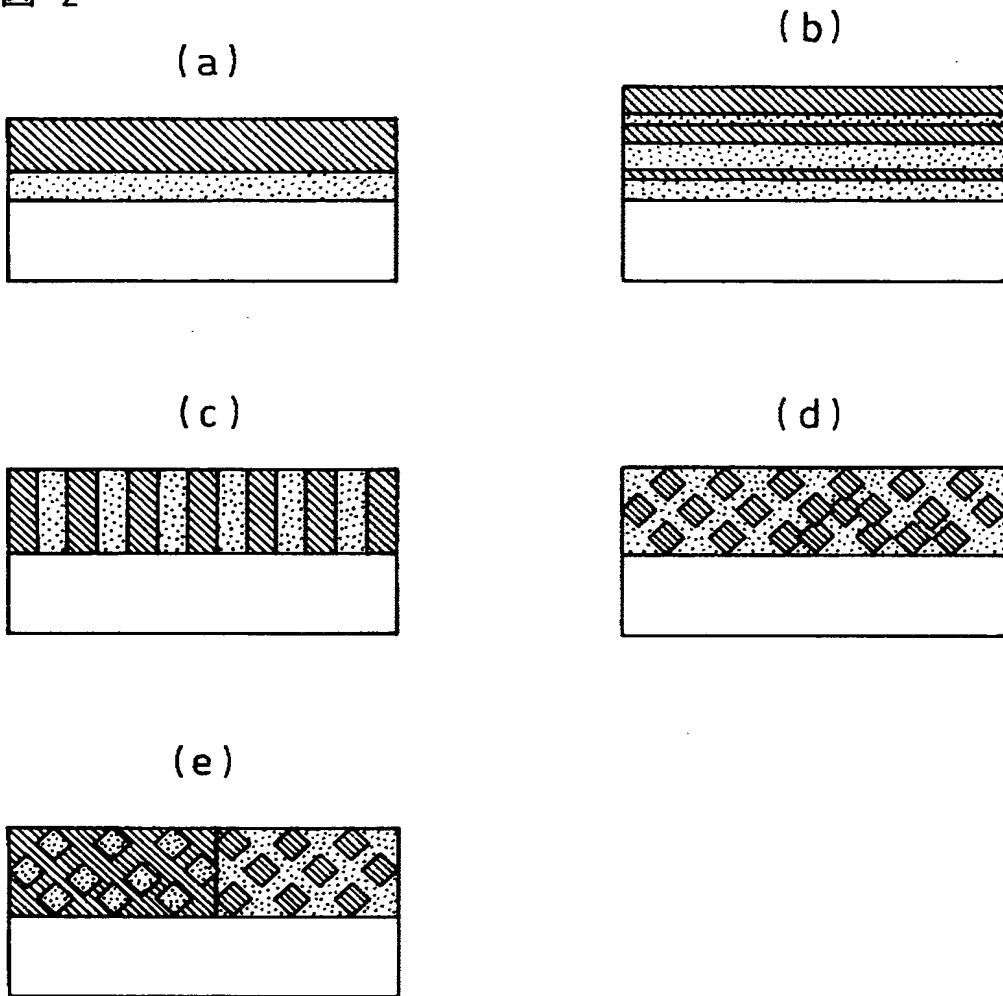
エピタキシャル結晶  
完全配向





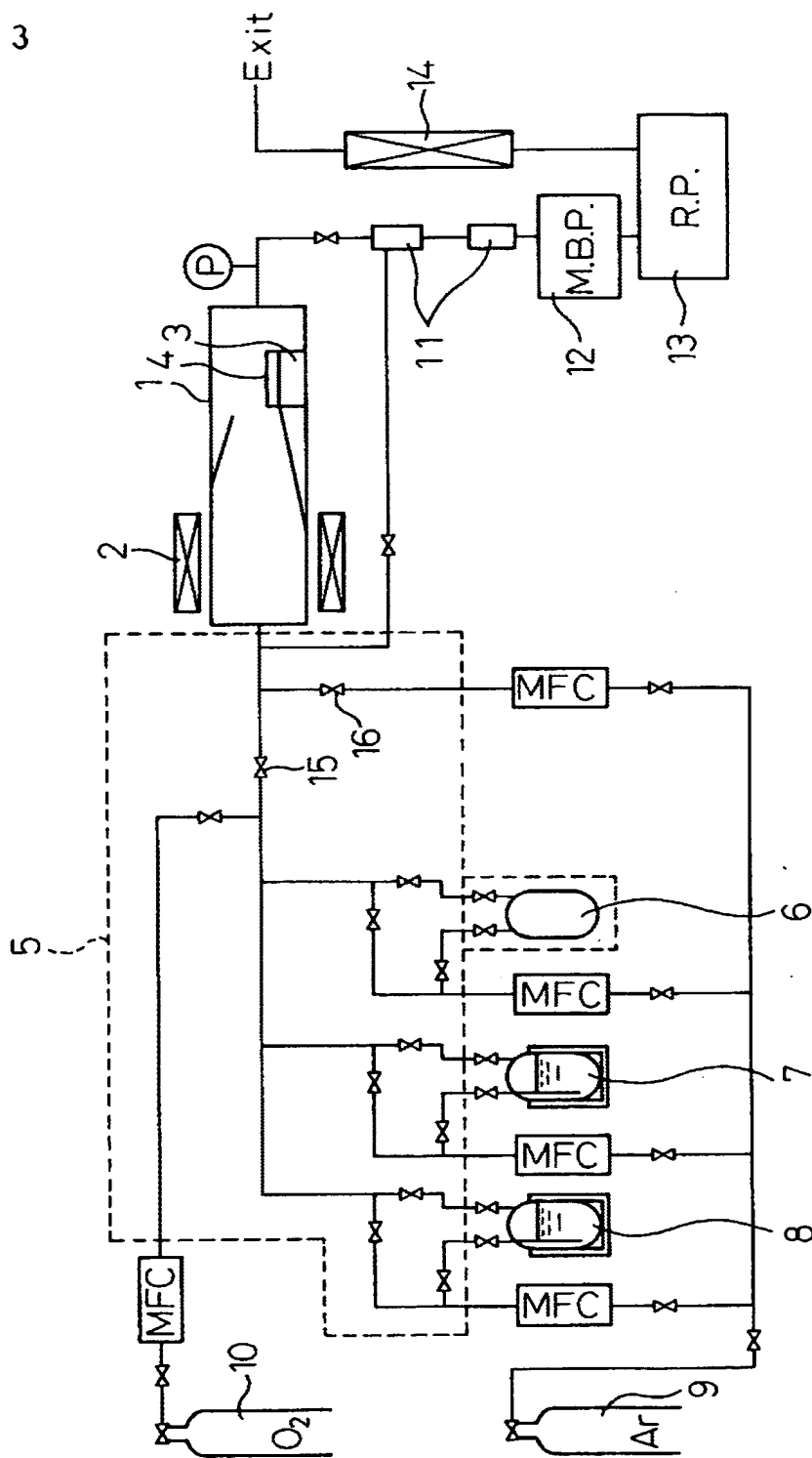
【図 2】

図 2



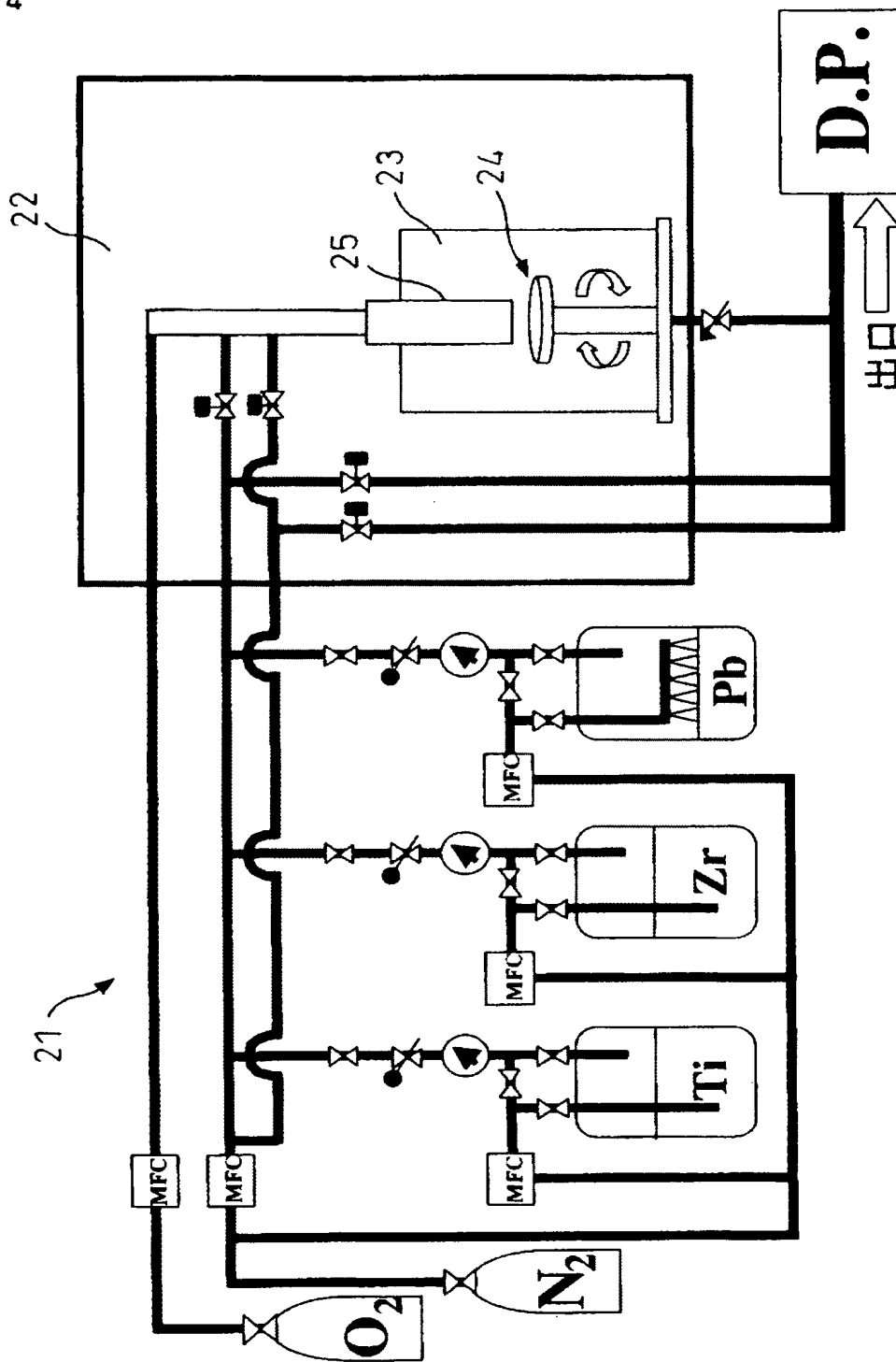
【図3】

図3



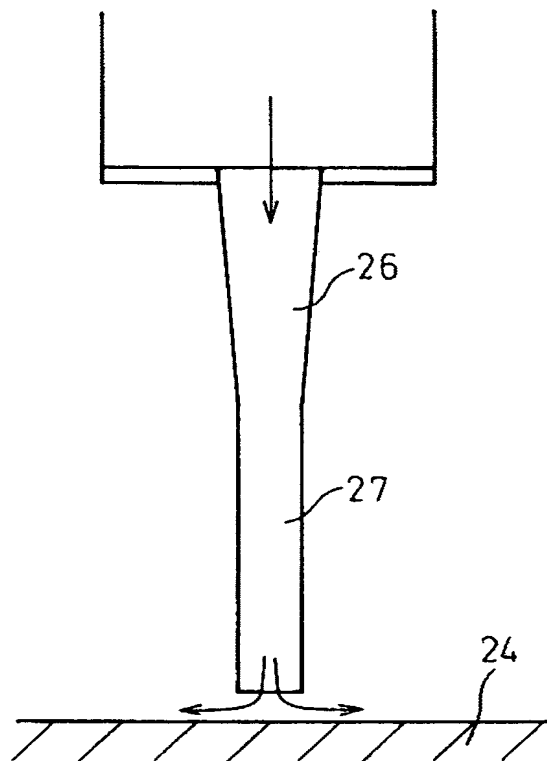
【図4】

図4



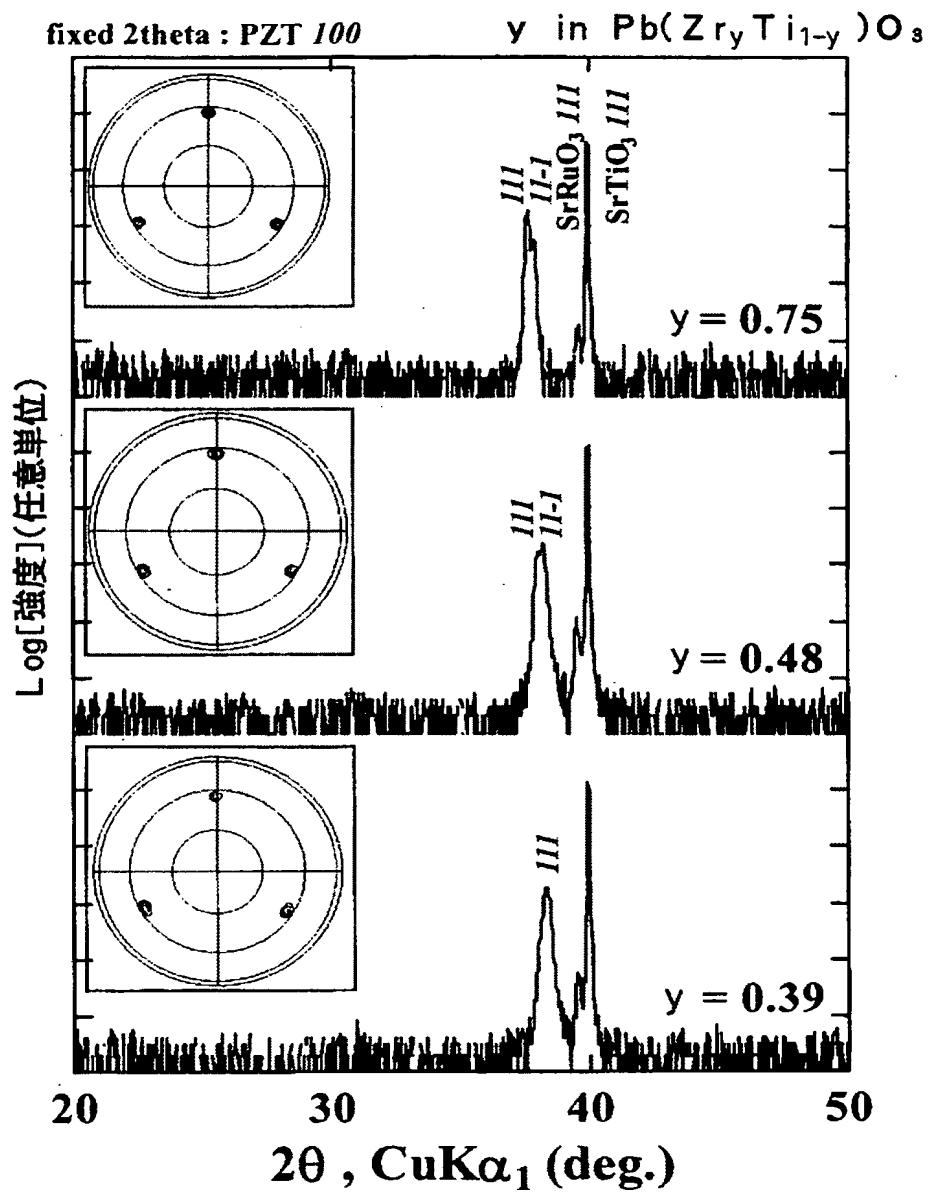
【図 5】

図 5

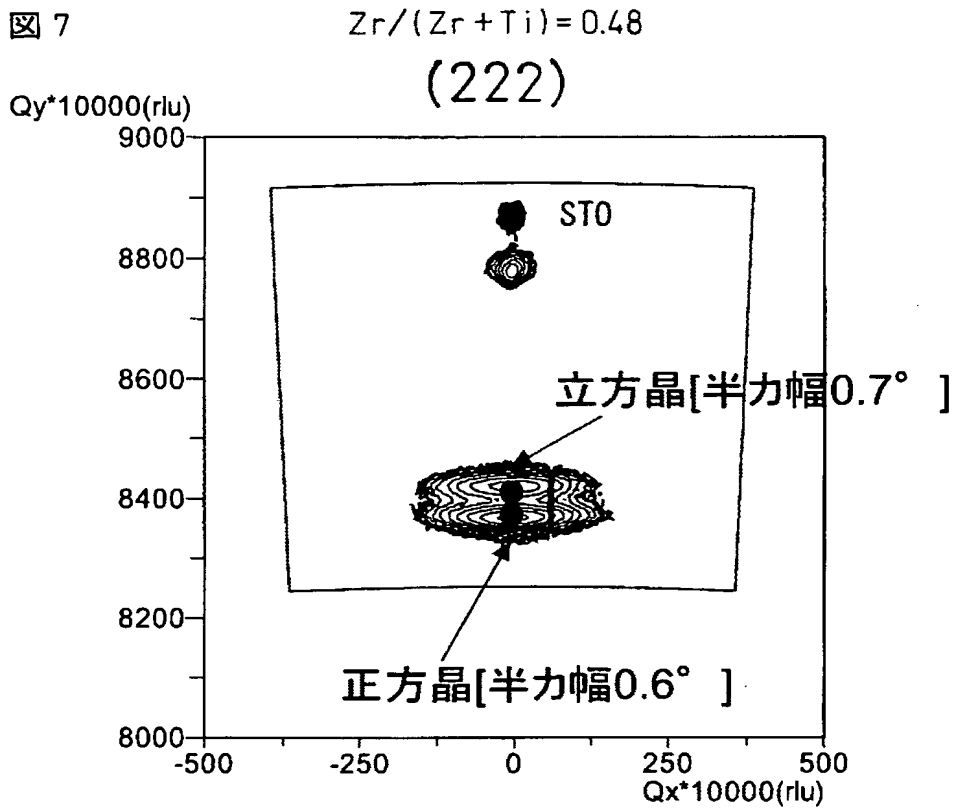


【図6】

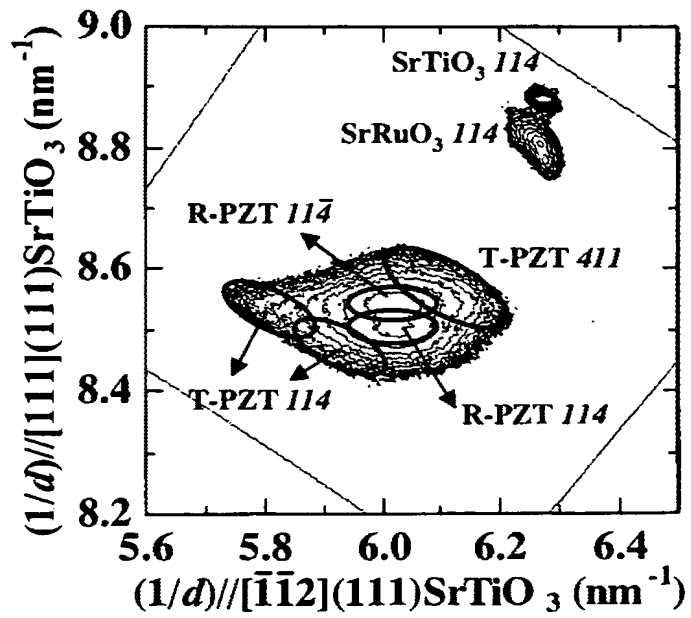
図6



【図 7】

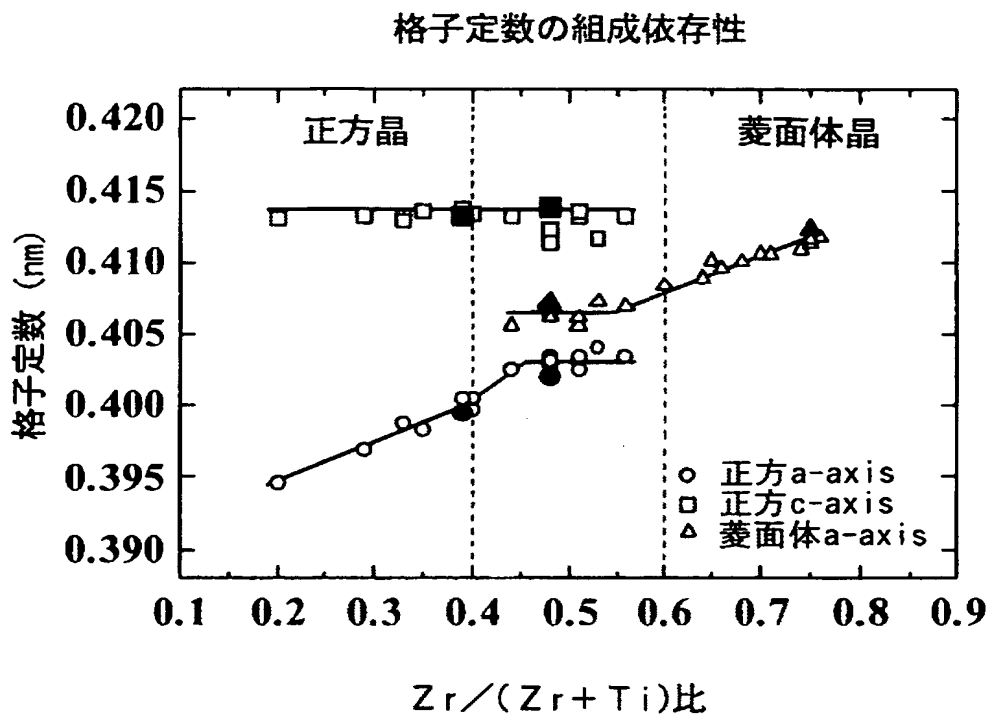


(114)



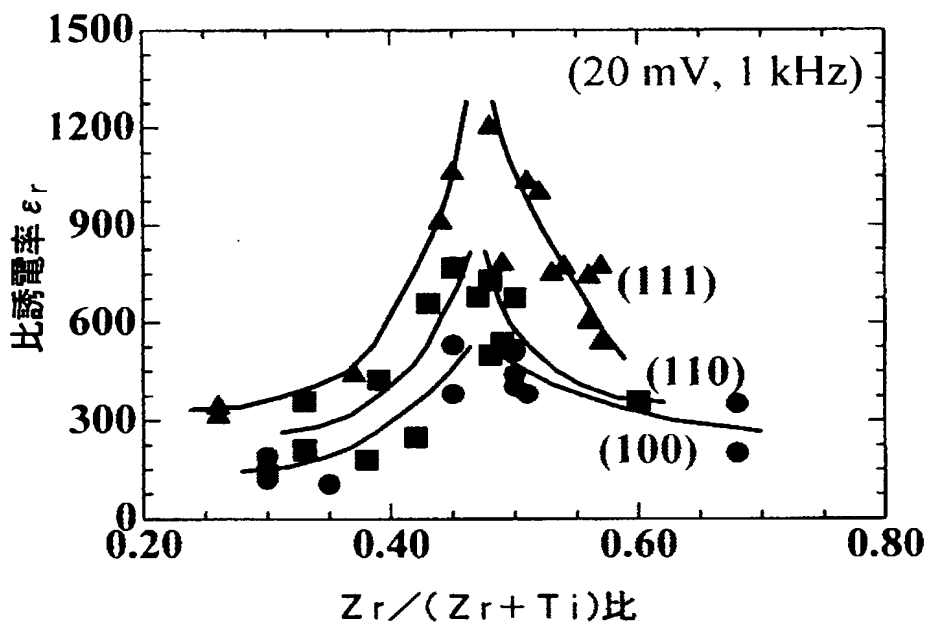
【図 8】

図 8



【図9】

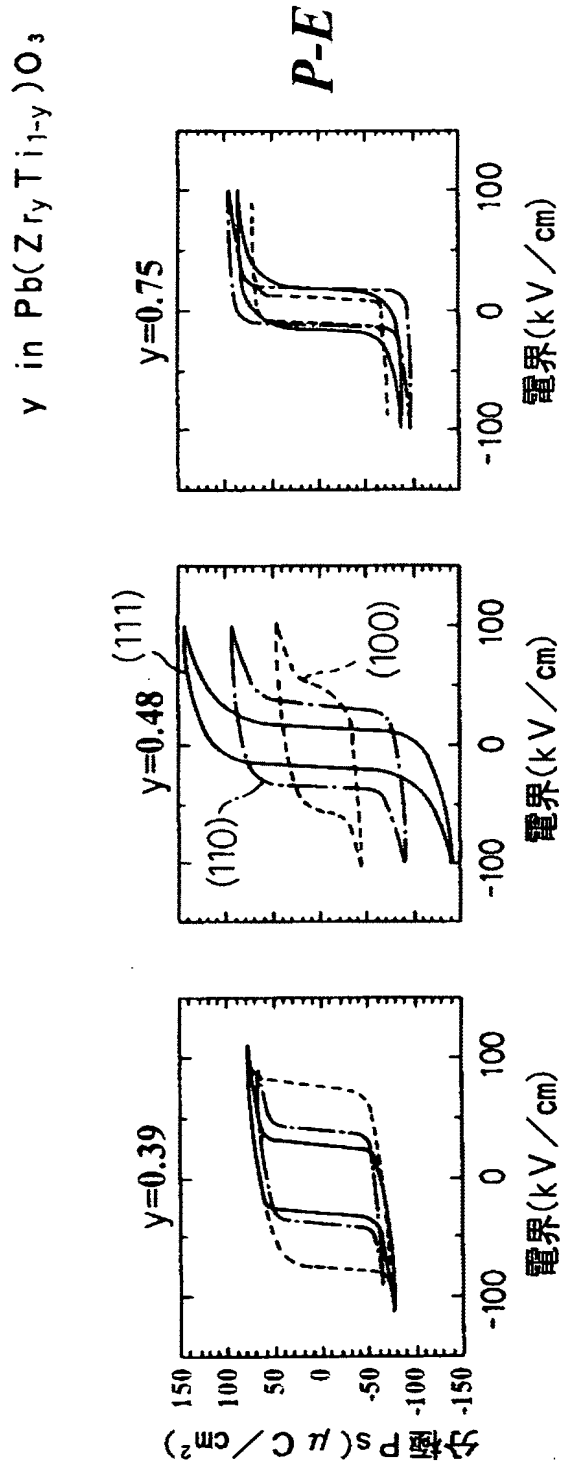
図9





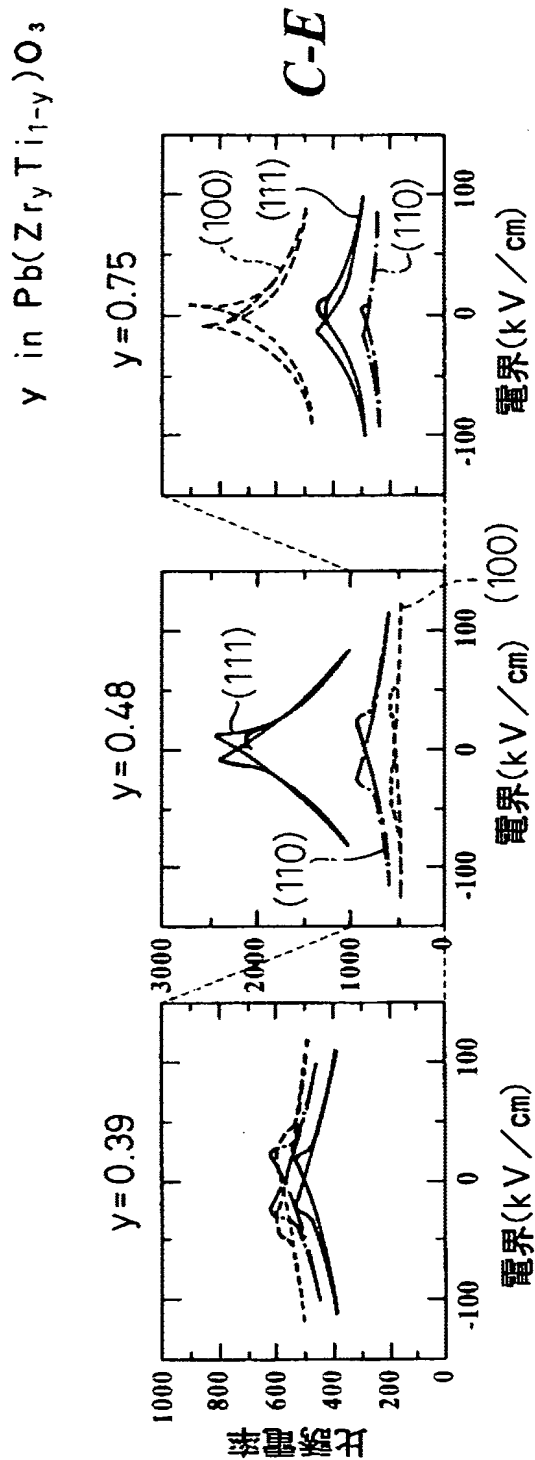
【図 10】

図 10



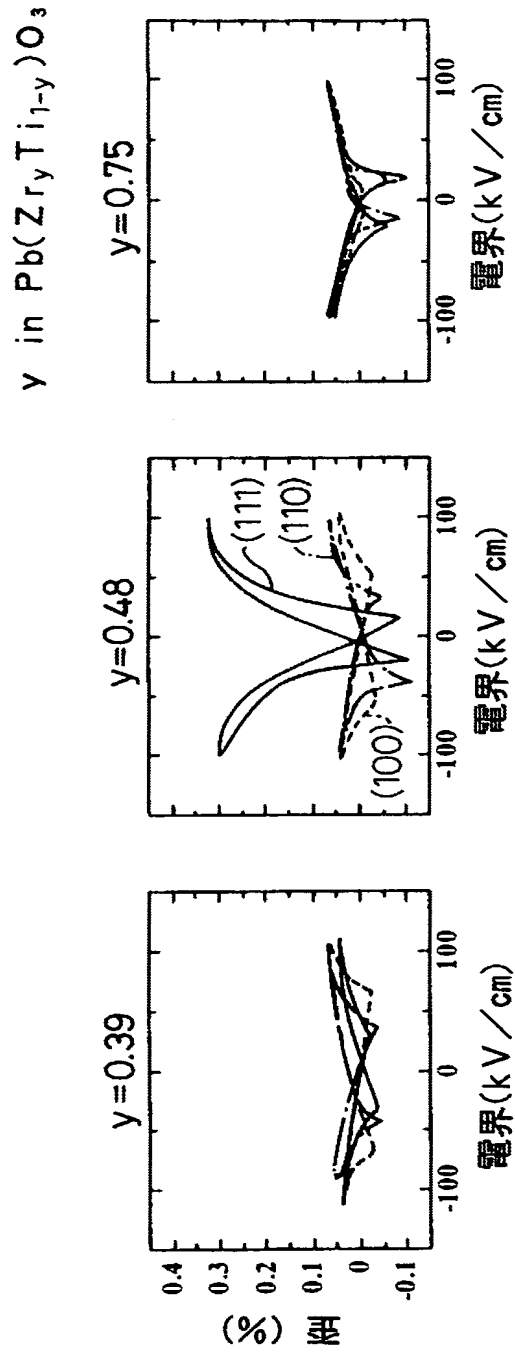
【図11】

図11



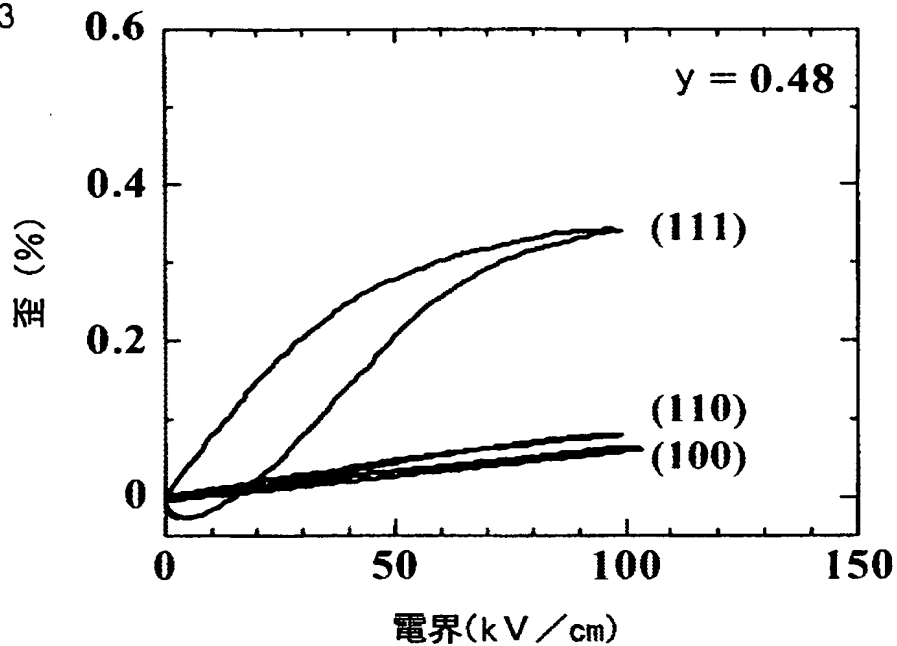
【図12】

図12



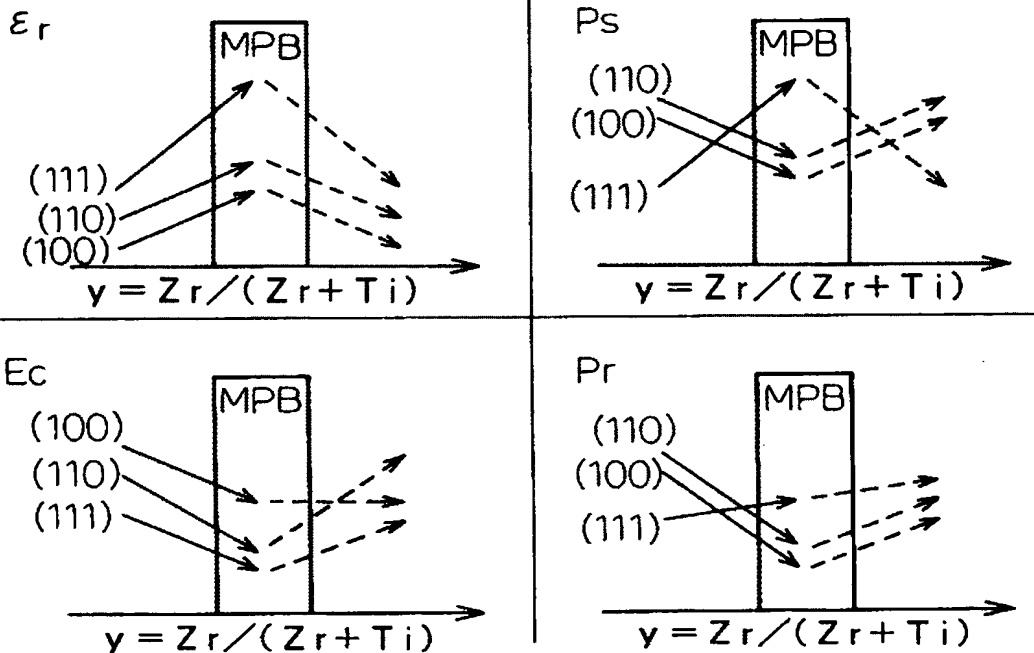
【図13】

図13



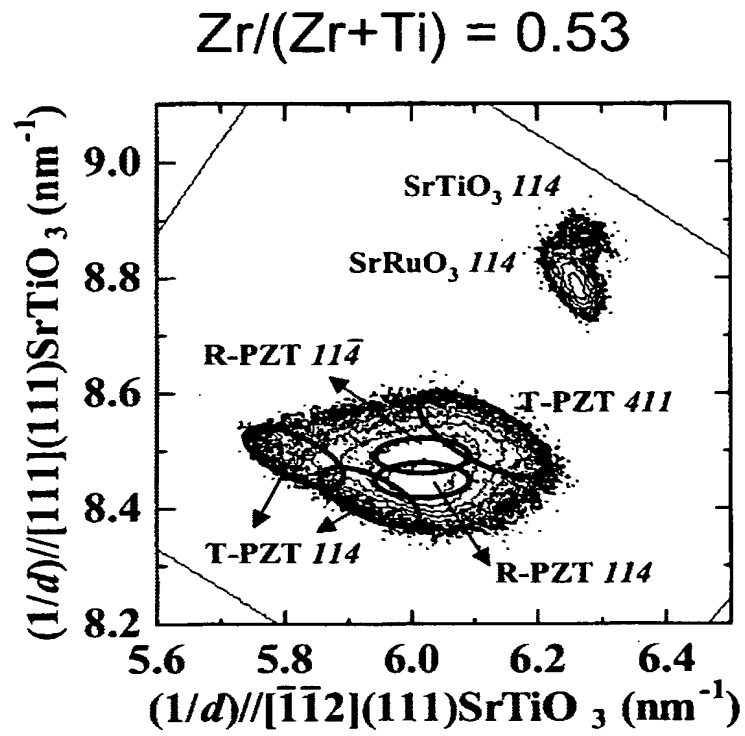
【図14】

図14



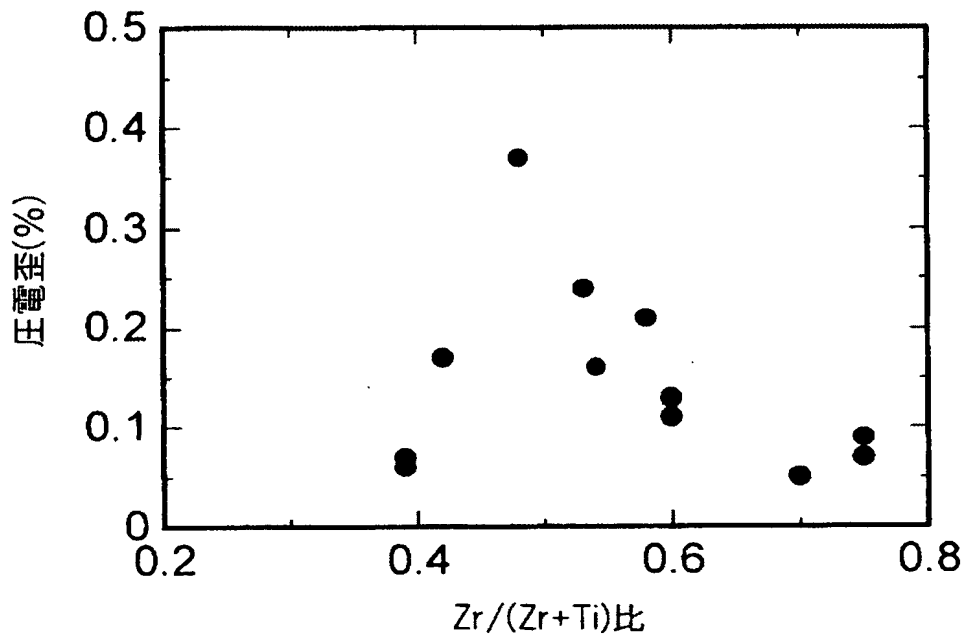
【図15】

図15



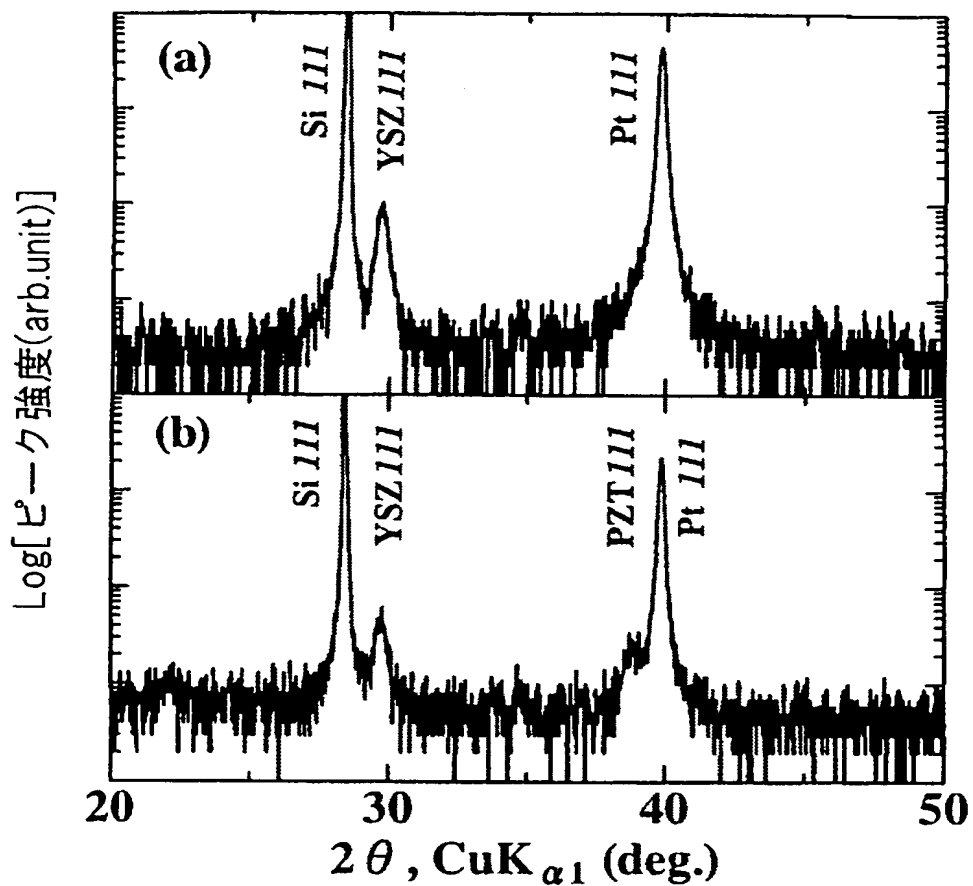
【図16】

図16



【図17】

図17

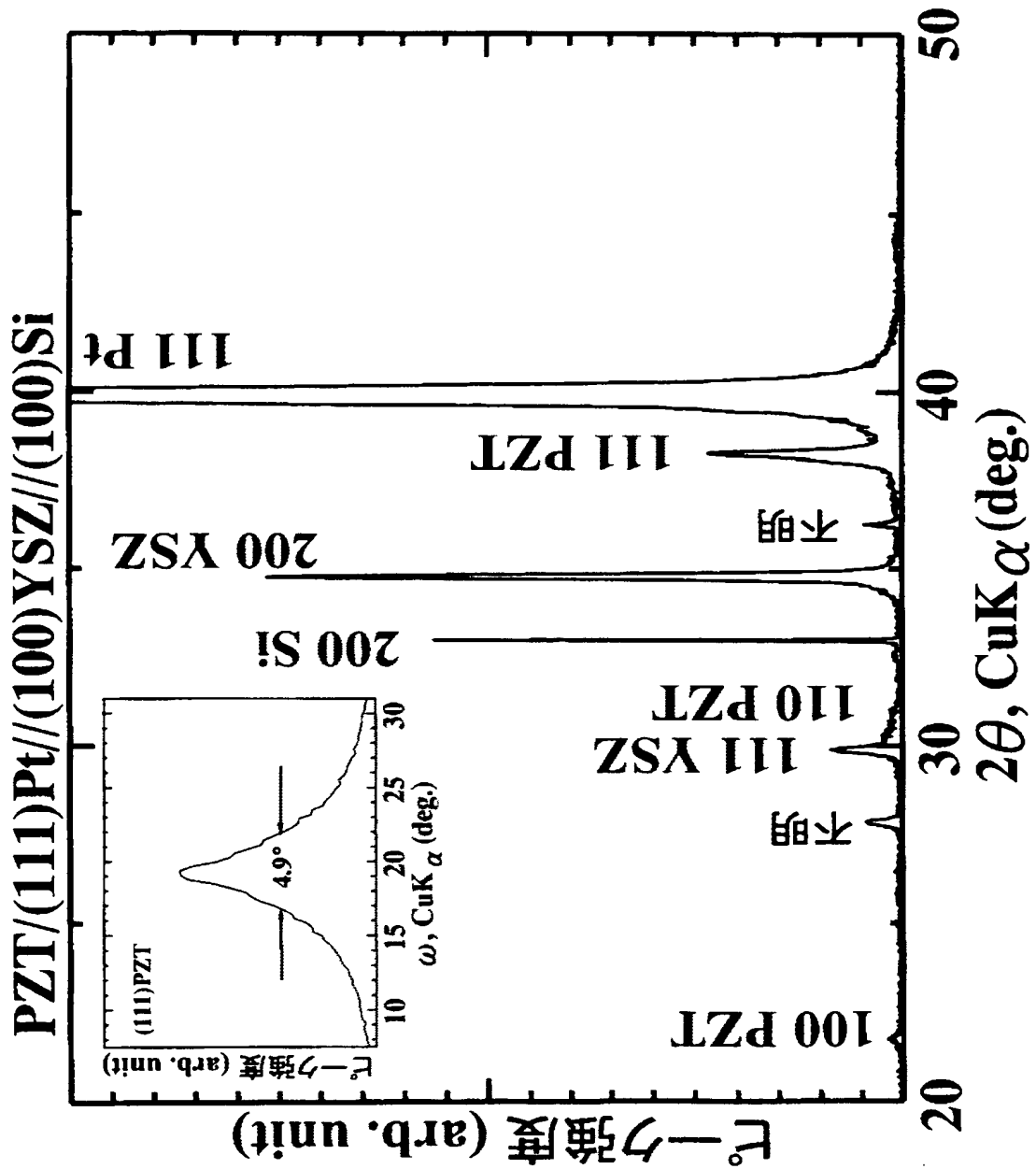


(a)(111)Pt//(111)YSZ//(111)Si基板

(b)(111)PZT//(111)Pt//(111)YSZ//(111)Si基板

【図18】

図18





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高性能のチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜を提供すること。

【解決手段】 一般式 $Pb_{1-x}Ln_xZr_yTi_{1-y}O_3$ （式中、Lnはランタン、ランタノイド元素、ニオブ、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、鉄、マンガンなどを表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0.43 \leq y \leq 0.65$ である。）で表される化学組成を有し、かつ膜の横断面方向（膜表面に垂直な方向）に（1 1 1）配向又はそれから $15^\circ$ 以内の角度で配向した結晶膜であるチタン酸ジルコニウム酸鉛系エピタキシャル膜。好ましくはMOCVD法で成膜し、 $0.47 \leq y \leq 0.55$ である。圧電素子その他への応用。

【選択図】 図3

特願 2003-209766

出願人履歴情報

識別番号 [899000013]

1. 変更年月日	1999年 9月17日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都目黒区大岡山2-12-1
氏名	財団法人理工学振興会

特願 2003-209766

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏名	独立行政法人産業技術総合研究所